

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-080259

(43)Date of publication of application : 05.04.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 01-216078

(71)Applicant : FUJIKURA KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1989

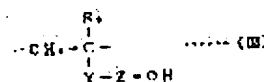
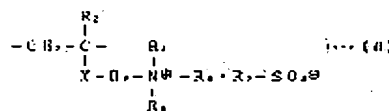
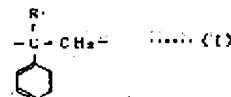
(72)Inventor : NAGASE HIROSHI
WATANABE MASAO

(54) POSITIVELY CHARGEABLE TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize positive charging characteristics, to reduce a change of the quantity of charges generated by charging due to an environmental change and to obtain superior electrophotographic characteristics by using a copolymer having a specified compsn. as a constituent component.

CONSTITUTION: A positively chargeable toner is composed of a colorant, a resin binder such as a styrene copolymer and a resin binder which is a copolymer consisting of 65-97 wt.% repeating units represented by formula I, 35-3 wt.% repeating units represented by formula II and 0.1-2.0 pts. wt. repeating units represented by formula III based on 100 pts. wt., in total, of the repeating units represented by the formulae I, II and having 2,000-20,000 wt. average mol. wt. In the formulae I-III, R₁ is H, R₂ is H, R₃ is alkylene, each of R₄-R₆ is methyl, ethyl or propyl, R₇ is methyl, ethyl, etc., X is -COO-, R₈ is H, Y is -COO- and Z is alkylene. Superior durability, stability, especially environmental resistance and superior positive chargeability can be rendered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平3-80259

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月5日

G 03 G 9/087

7144-2H

G 03 G 9/08

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用正帯電性トナー

⑯ 特 願 平1-216078

⑰ 出 願 平1(1989)8月24日

⑱ 発 明 者 長 瀬 汎 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑲ 発 明 者 渡 辺 正 夫 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑳ 出 願 人 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

明 細 書

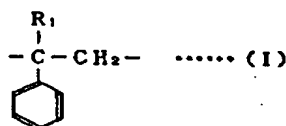
1. 発明の名称

電子写真用正帯電性トナー

2. 特許請求の範囲

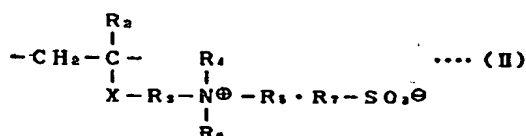
(A) スチレン及び/または α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂、及び、エポキシ樹脂より選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる結着剤と、

(B) 下記式(I)

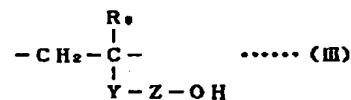
〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基である〕

で示される繰返し単位65～97重量%、及び、

下記式(II)



(式中、 R_2 は水素原子又はメチル基であり、 R_3 はアルキレン基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 はメチル基、エチル基、プロピル基であり、 R_7 はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基であり、 X は $-COO-$ 又は $-CONH-$ である)で示される繰返し単位35～3重量%、及び、式(I)と(II)の繰返し単位の合計100重量部に対し下記式(III)



〔式中、 R_8 は水素原子又はメチル基であり、 Y は $-COO-$ 又は $-CONH-$ であり、 Z はアルキレン基である〕

で示される繰返し単位0.1～2.0重量部からなり、かつ、重量平均分子量が2,000～20,000の範囲内にある共重合体の前記樹脂結着剤100重量部当たり1～10重量部と、

(C) 色剤と、

からなる電子写真用正帯電性トナー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用トナーに関し、更に詳しくは、乾式電子写真法において静電荷潜像を可視像とする際に用いるための電子写真用正帯電性トナーに関する。

〔従来の技術〕

乾式電子写真法において、静電荷像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体及びその他の添加剤を予備混合後、溶融混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有する着色粒子（以下、「トナー粒子」と称する）として製造されている。これらトナー粒子は、該粒子中に磁性粉体を含まない二成分系トナー粒子と磁性粉体をトナー粒子内に混合分散した一成分系トナー粒子とに大別され、二成分系トナー粒子は、別に準備された磁性粉体と混合攪拌されることによって、トナー粒子表面に一定量の正または負の電荷が蓄積され、この帯電粒子が静電荷潜像の現像に供される。また、一成分系トナー粒子は、トナー粒子相互間あるいはトナー粒子とスリーブ間等との摩擦によってトナー粒子表面に正または負

の電荷が蓄積され、上記二成分系トナーと同様に静電荷潜像の現像に供される。

摩擦帯電によって、トナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とすることが必要であり、またそのときの帯電量は静電荷潜像をより正確に可視像化するに十分な量とする必要がある。このため、電荷制御剤ないしは導電物質を結着剤中に混合分散し、トナー粒子表面の電荷及び帯電量を制御するのが一般的である。

近年、当業界においては、静電荷潜像形成のための光導電性感光体としてセレン感光体に代えて、無害、低コスト、フリーメンテナンスの特性を有する有機光導電性感光体（以下、「OPC感光体」と称する）の使用が急激に伸びており、このOPC感光体上に形成される静電荷潜像の現像には、良好なる正帯電性のトナーを用いることが望まれている。また、セレン感光体を用いた場合でも反転現像には正帯電性トナーの使用が必要であり、さらにまた、特にカラーコピー化への対応には、着色剤以外のトナー成分は特定色を有せず、無色

透明で漏り等がなく、任意の色調に着色可能な正帯電性のものであることが望まれている。

従来、一般的に用いられている正帯電性のトナー粒子は、結着剤中に静電荷制御剤、着色剤、及び、必要に応じて磁性粉体及びその他の添加剤を混合分散することによって製造されており、その際に使用される静電荷制御剤としては、

- ① アジン系のニグロシン、ニグロシン塩基類、ニグロシン誘導体、
- ② ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩類、
- ③ アルコキシル化アミン、
- ④ ベンジルメチルヘキシルデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド等の有機4級アンモニウム塩、
- ⑤ アルキルアミド、

等が一般的である。

しかしながら、これらの正電荷制御剤には以下のごとき欠点があるため、これ混合して得られるトナー粒子にも改善を要するいくつかの問題点がある。

(1) 上記正電荷制御剤は、造が煩雑であると同

時に製造工程、精製工程が煩雑であるため、品質が一定でなく、安定性及び信頼性に劣るといふ欠点を有し、トナーの製造工程管理、品質管理面で幾多の問題が生じている。また、例えば、結着剤となる熱可塑性樹脂中に混合分散してトナー粒子を製造する際の溶融混練、粉碎工程で熱的、機械的影響を受けて分解、変質し、電荷制御性が低下するという欠点があり、このため得られたトナー粒子の製造ロット間またはロット内でのトナー特性にいちじるしいバラツキが生じるという問題点がある。

(2) 上記正電荷制御剤は、結着剤である熱可塑性樹脂との相溶性が悪く、このため、得られるトナーは透明性に乏しく、カラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという大きな問題点がある他、正電荷制御剤は結着剤中に、着色剤同様粒子状の分散状態でしか存在しないため、トナー粒子製造の際の粉碎工程で、あるいは、トナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦において、トナー粒子表面層に存在する電荷制御剤の分散粒子が離脱し、ト

ナ一粒子の帯電量に変化を生じさせたり、トナ一粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の問題点がある。特にこの問題点は、複写回数が増大、すなわち、流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大するので、長期にわたって安定した帯電状態を維持するのが困難である。

(3) 上記正電荷制御剤は、いずれもがアミノ基及び／または4級アンモニウム塩基を有するものであるためか、高温、高湿時の帯電量が低下するということの問題点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者等は、上記従来の正電荷制御剤の有する問題点の解決を目的に検討を行った結果、ステレン及び／または α -メチルステレンと、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレートとパラトルエンスルホン酸メチルからなる4級アンモニウム塩の繰返し単位との共重合体が、トナー粒子の正電荷制御性に優れると共に、結着剤中への溶解性に優れたカラートナーにも有用であることを見出して先に特許出願した(特開昭63-60458号公報)。

しかしながら、特に近年の乾式電子写真法によ

る複写機の進歩はめざましく、例えば、モノカラーコピーからフルカラーコピー化へ、あるいは、使用の場がオフィスから一般家庭へと普及するにおよんで、そこに用いられるトナーに対してさらに高度な特性が要求されるようになっており、また、コンピューターの普及はプリンター分野での電子写真方式の複写機を急成長させ、この分野でも高画質、高信頼性の得られるトナーが要求されるようになっている。

本発明は、上記のような現状に鑑みなされたもので、帯電特性、画像特性、カラーコピーへの適合性等、トナー特性のさらに優れた電子写真用正帯電トナーの提供を目的とするものであり、特に高湿度条件下での帯電量保持性の改善を目的とし達成されたものである。

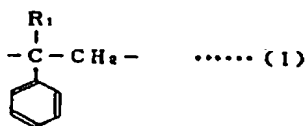
(問題を解決するための手段)

本発明によって提供される電子写真用正帯電トナーは、

(A) ステレン及び／または α -メチルステレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂、及び、エポキシ樹脂より選ばれる少なくとも1種の樹脂が

らなる結着剤(以下、「樹脂結着剤(A)」と称する)と、

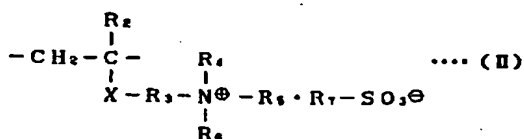
(B) 下記式(I)



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基である)

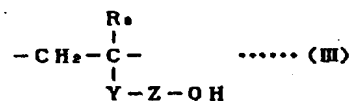
で示される繰返し単位65～97重量%、及び、

下記式(II)



(式中、 R_2 は水素原子又はメチル基であり、 R_3 はアルキレン基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 はメチル基、エチル基、プロピル基であり、 R_7 はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基であり、 X は $-COO-$ 又は $-CONH-$ である)で示される繰返し単位35～3重量%、及び、式(I)と(II)の繰返し単位の合計100重量

部に対し下記式(III)



(式中、 R_8 は水素原子又はメチル基であり、 Y は $-COO-$ 又は $-CONH-$ であり、 Z はアルキレン基である)

で示される繰返し単位0.1～2.0重量部からなり、かつ、重量平均分子量が2,000～20,000の範囲内にある共重合体(以下、「共重合体(B)」と称する)の前記樹脂結着剤100重量部当たり1～10重量部と、

(C) 着色剤と、

からなることを特徴とするもので、これによって上記目的を達成し得たものである。

本発明の電子写真用正帯電トナーは、上記のとうり前記樹脂結着剤(A)に、前記特定組成の共重合体(B)を組み合わせてることからなっており、該共重合体(B)は樹脂結着剤(A)に耐久性、安定性、特に耐環境特性に優れた正帯電特性を付与し、同時に樹脂結着剤(A)中に透明ないし淡色透明な状態で相溶するので、カラーコピーにも好適に対応

し得るものである。

以下、本発明の正帯電性トナーについてさらに具体的に説明する。

(A) 樹脂結着剤

本発明においては、トナーの樹脂結着剤として、スチレン及び／又は α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂、及び、エポキシ樹脂より選ばれた樹脂を単独でまたは2種以上混合して使用する。かかる樹脂は、従来から乾式電子写真用トナーにおいて結着剤樹脂として既知のものから選ぶことができる。

1) スチレン及び／または α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体：

スチレン及び／または α -メチルスチレンと共重合せしめ得る(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、

%以下)で含有することもできる。共重合し得る第3の単量体としては、共重合性不飽和基を1分子中に2個又はそれ以上有する化合物、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレンまたはジ-もしくはポリ-アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのような多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類；アリル(メタ)アクリレート；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられ、これらの単量体を用いることにより部分的に三次元架橋構造をもつ共重合体を得られる。本発明にいうスチレン及び／または α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体には、このように部分的な三次元架橋構造をもつものも包含されることを了解すべきである。

2) ポリエステル樹脂：

本発明において結着剤として使用するポリエ

(4)

ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種もしくはそれ以上組合わせて使用することができ、中でもメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好適である。

スチレン及び／または α -メチルスチレンと上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合比率は、スチレン及び／または α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比で一般に50:50~90:10、好ましくは60:40~85:15の範囲であることができる。また、上記共重合体は約50~約80℃、特に50~70℃の範囲内のガラス転移温度(T_g)をもつことが好ましい。さらに、この重合体の重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n)が、一般に2~50、特に10~40の範囲内にあることが望ましい。

上記共重合体は、場合により第3の単量体単位を少割合(好ましくは共重合体に基づいて3重量

ステル樹脂は、乾式電子写真用のトナーにおける結着剤としてそれ自体既知のポリエステル樹脂であることができ、例えば、基本的にジカルボン酸成分とグリコール成分とから構成され、軟化点が50~150℃、特に50~130℃の範囲内で、水酸基価が100mg KOH/g以下、酸価が20mg KOH/g以下、M_nが一般に1,000~30,000、好ましくは2,000~15,000の範囲内にあるポリエステル樹脂が包含される。

かかるポリエステル樹脂は、トナー特性を改良するため、グリコール成分及び／又はジカルボン酸成分の一部を、3個もしくは4個のアルコール(例えばソルビトール、ヘキサテトラール、ジペンタエリスリトール、グリセロール、蔗糖など)及び／または3個もしくは4個のカルボン酸(例えば、ペンゼントリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)に代替することにより部分的に三次元架橋構造をもたせてもよく、あるいはエポキシ基やウレタン結合等を導入して部分的架橋構造ないしグラフト状にしてもよい。しかし、本発明が

意図している正帯電特性を良好に発現させるためには、用いるポリエステル樹脂は酸価が 3 mg KOH/g 以下であることが特に好ましい。

かかるポリエステル樹脂の製造に使用されるジカルボン酸成分としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸等、及びそれらの酸無水物または低級アルコールエステルが挙げられ、また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメチロールベンゼン、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAが挙げられる。

3) エポキシ樹脂:

本発明において結着剤として使用し得るエポキシ樹脂は、1分子中に平均して2個またはそれ以上のエポキシ基を有するものが包含され、該エポ

(5)

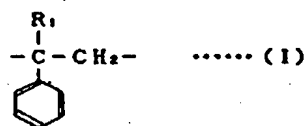
キシ樹脂は一般に、軟化温度が $50 \sim 170^\circ\text{C}$ 、特に $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、分子量が $700 \sim 8,000$ 、特に $900 \sim 6,000$ の範囲内で、エポキシ当量が $150 \sim 4,000$ 、特に $200 \sim 3,500$ の範囲内にすることが有利である。

そのようなエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

4) 以上述べた3種の樹脂結着剤のうち、特に好適なのは前記1)に述べたスチレン及び/または α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体である。

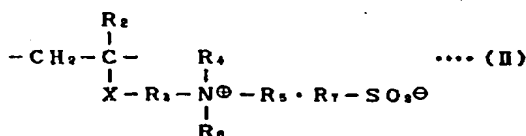
(B) 共重合体

トナーに良好な正帯電特性を付与するための正電荷制御剤として、本発明では下記式(I)



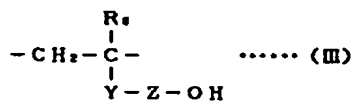
(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基である)

で示される繰返し単位 $65 \sim 97$ 重量%、及び、下記式(II)



(式中、 R_2 は水素原子又はメチル基であり、 R_3 はアルキレン基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 はメチル基、エチル基、プロピル基であり、 R_7 はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基であり、 X は $-\text{COO}-$ または $-\text{CONH}-$ である)

で示される繰返し単位 $35 \sim 3$ 重量%、及び、式(I)と(II)の繰返し単位の合計 100 重量部に対し下記式(III)



(式中、 R_8 は水素原子またはメチル基であり、 Y は $-\text{COO}-$ または $-\text{CONH}-$ であり、 Z はアルキレン基である)

で示される繰返し単位 $0.1 \sim 2.0$ 重量部からな

り、かつ、 Mw (重量平均分子量) が $2,000 \sim 20,000$ の範囲内にある共重合体を使用する。

上記式(I)の単位はスチレン又は α -メチルスチレンあるいはこれら両者の組合せから誘導される繰返し単位であり、該単位は共重合体(B)を前記樹脂結着剤中に透明性を保持したままで良好に相溶させるための成分として重要であり、この単位が共重合体(B)中 97 重量%より多くなると相溶性は良好となるが、トナー粒子として必要な正帯電特性を得るために樹脂結着剤に混合する量を多くしなければならず、定着性へ悪影響をおよぼし、また、 65 重量%よりも少なくなると樹脂結着剤との相溶性が悪化し、トナー粒子自体の耐湿性も悪化する傾向がみられる。

しかして、式(I)の繰返し単位は、共重合体(B)の $65 \sim 97$ 重量%、好ましくは $77 \sim 97$ 重量%、さらに好ましくは $80 \sim 95$ 重量%を占めることができる。

また、上記式(I)の繰返し単位の一部を下記式(IV)

(6)



〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 R_2 はアルキル基、好ましくはメチル、エチル、 n -もしくは iso -プロピル、 n -もしくは iso -ブチル、2-エチルヘキシル基である〕

で示される(メタ)アクリル酸アルキルエステルから誘導される繰返し単位と代替することができる。このようにすることにより、共重合体(B)の樹脂結着剤中への相溶性をさらに高めることができる。しかし、この単位があまり多くなるとトナーの透明性及び帯電特性が低下する傾向があるので、共重合体(B)の20重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10~15重量%とするのが好都合である。

一方、前記式(II)の単位は、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートから後述する方法で第4級化の工程を経て誘導される単位であり、該単位は共重合体(B)の35~3重量%、好ましくは23~3重量%、さらに好ましくは20~5重

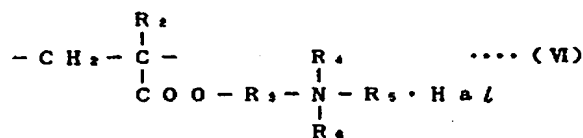
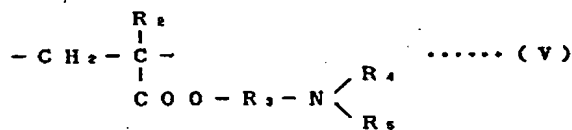
下、好ましくは2.0重量%以下、さらに好ましくは1.0重量%以下であるのが望ましい。

なお、式(II)の単位に誘導されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジ(低級アルキル)アミノエチル(メタ)アクリレート；ジメチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドが好適である。

さらに前記式(III)の単位は、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシ基含有重合性モノマーであり、該単位は前記式(I)と(II)の繰返し単位の合計100重量部に対し0.1~2.0重量部、好ましくは0.3~1.5重量部、さらに好ましくは0.3~1.3重量部を占めることができる。すなわち、0.1重量部より少ないと耐環境特性及び帯電性の改善への効果は認められず、2.0重量

量%を占めることができる。

また、式(II)の単位の形成に際して、出発単量体の一部は第4級化されずに未反応のまま、あるいは中間体のアンモニウムハライドの形で共重合体中に導入されていても支障はなく、従って、共重合体(B)はまた下記式(V)もしくは(VI)



〔式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は前記の意味を有し、 $H \cdot A \cdot L$ はハロゲン原子である〕で示される繰返し単位を含有していてもよい。しかし、例えば(V)の単位が存在すると、トナー粒子の製造工程中での熱履歴によっては、トナー粒子に不快なアミン臭を生ずることがあるので、これら式(V)または(VI)の単位は、存在するとしても共重合体(B)の重量に基づいて3.5重量%以

下を超えると耐環境特性、特に高湿度下では目標とするトナーの帯電特性が得られなくなるためである。

共重合体(B)は、(a)スチレン及び/または α -メチルスチレンとジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシ基含有重合性モノマーと必要に応じて(メタ)アクリル酸アルキルエステルを重合開始剤の存在下に共重合させ、生ずる共重合体をメチルスルホン酸アルキルエステル、エチルスルホン酸アルキルエステル、プロピルスルホン酸アルキルエステル、ベンゼンスルホン酸アルキルエステル、ナフタレンスルホン酸アルキルエステル、パラトルエンスルホン酸アルキルエステル(例えばパラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピルなど)等の4級化剤で第4級化するか、あるいは、

(b)ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを常法に従い予めアルキルハライド、例えばメチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、エチルブロマイド、プロピルクロライド、プロピルブロマイド、ブチルクロライド、ブ

(7)

チルプロマイドで第4級アンモニウムハライドに変え、その第4級アンモニウムハライドとスチレン及び/または α -メチルスチレンとヒドロキシシル基含有重合性モノマーと必要により(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合させ、生ずる共重合体をパラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等と反応させることにより製造することができる。一般に前者(a)の方法の方がハロゲン化水素の副生がなく好ましい。

上記共重合反応において用いることのできる重合開始剤としては、アゾ系開始剤、例えばアゾビスイソプロチロニトリル、アゾビスジメチルパトリロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2-フェニルアゾ(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等が挙げられ、これら重合開始剤は単量体混合物の合計量に基づいて通常0.5~5.0重量%の範囲で用いるのが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、得られる重合体の重量平均分子量の制御が比較的容易であること、及び、次工程において

きである。その理由は、共重合体(B)のMwが2000より小さくなると、耐環境性に劣り、高湿度環境下での帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセットが発生し易くなり、逆にMwが2000より大きくなると樹脂粘着剤との相溶性が悪化し、均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染、定着不良等が認められるようになるからである。

本発明にとって好ましい共重合体(B)のMwは、5,000~15,000である。

又、共重合体(B)の熔融粘度は、樹脂粘着剤との混練性、トナーとしたときの定着性にも影響をおよぼすことがあるので、130℃において50~10,000ポイズの範囲であるのが好ましく、特に100~5,000ポイズの範囲であるのが好ましい。

本発明のトナーの調製に際して、上記共重合体(B)は、樹脂粘着剤100重量部当たり1~10重量部、好ましくは1~7重量部、さらに好ましくは1~5重量部の範囲内で配合される。共重合体(B)の配合量が1重量部より少ないと、必要とする良好な正帯電特性が得られ難く、トナー粒子間

得られる共重合体を前記4級化剤と反応させる操作が容易であること等の理由から、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、イソブチルケトン等の有機溶剤又はこれら有機溶剤とメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールとの混合溶剤中で、単量体混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

生成する共重合体と前記4級化剤との反応は、該共重合体の溶液に4級化剤を加え、60~95℃の温度に加熱することにより、本発明における共重合体(B)が得られる。4級化剤の使用量は、共重合体中に含まれるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート又はその第4級アンモニウムハライドの単位1モル当り、一般に0.8~1モル、好ましくは0.9~1モルの範囲内とすることができる。

このようにして得られる共重合体(B)は、2,000~20,000の範囲内のMwを有するべ

に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、又、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易い。反対に10重量部より多くなると、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生、感光体汚れ等の欠点が生じ易くなる。

(C) 着色剤

本発明のトナーに使用し得る着色剤は特に制限されるものではなく、広い範囲から選ぶことができる。例えば、カーボンブラック、カルコオイルブルー(C.I. № 24005)、デュボンオイルレッド(C.I. № 26105)、マラカイトグリーンオクサレート(C.I. № 42000)、キノリンイエロー(C.I. № 47005)、ローズベンガル(C.I. № 45435)、ニグロシン染料(C.I. № 504158)、フタロシアニンブルー(C.I. № 74180)、ウルトラマリンブルー(C.I. № 77103)、ランプブラック(C.I. № 77286)等及びこれらの混合物を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに必要な割合で配合され、通常、樹脂粘着剤100重量部当たり1~20重量部程度、好ましくは2~7重量部の範囲内で使用される。

(D) その他の添加剤

本発明のトナーには、以上に述べた樹脂結着剤(A)、共重合体(B)及び着色剤(C)の3種の必須成分に加えて、必要に応じて適宜、特性改良剤として、耐オフセット性をさらに向上させる目的で、場合により難溶性を有する物質、例えば高級脂肪酸類又は高級脂肪酸の金属塩類、天然もしくは合成のワックス類、高級脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類、アルキレンビス脂肪酸アミド類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等を配合することもできる。その配合量は結着樹脂100重量部当たり一般に1~10重量部の範囲内とすることができる。

また、トナーの流動性、保存安定性を維持する目的で、トナー粒子100重量部当たり0.1~5重量部の範囲内の量でコロイダルシリカ、疎水性シリカ等でトナー粒子表面を処理することもできる。

さらに、一成分系トナーの場合には、上記樹脂結着剤、共重合体(B)及び着色剤並びに必要なより他の添加剤と共に、磁性体粉末を溶融混練分散する。用い得る磁性体粉末としては、例えばフ

エライト、マグネタイトを初めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガんと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は、二酸化クロム等をあげることができる。これらの磁性体は平均粒子径が0.1~1ミクロンの範囲内の微粉末の形で樹脂結着剤中に均一に分散される。その配合量は樹脂結着剤100重量部当たり一般に20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

トナーの調製:

本発明のトナーは、以上(A)~(D)に述べた各成分を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機にて充分混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機中で溶融混練し、冷却固化し、そしてハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機で粉砕し、次いで粉砕物を分級して平均粒径が好ましくは5~20 μ のトナー粒子を回収することにより調製することができる。

あるいはまた、前述の各成分が溶融しないし分散されている有機溶剤溶液を噴霧乾燥するか、または樹脂結着剤を構成すべき単量体混合物中に残りの各成分を混合して乳化懸濁液とした後共重合をおこなう等の方法によっても本発明のトナーを調製することができる。

〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は重量基準です。

樹脂結着剤(A-1)の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計を付した10 ℓ 反応釜に1.5 wt%ポリビニルアルコール(90%ケン化物)水溶液4 ℓ を仕込み、攪拌下にステレン1200g、n-ブチルメタクリレート800g、エチレングリコールジメタクリレート10g、ベンゾイルパーオキサイド60gの混合液を加え、80℃にて2時間、90℃にて2時間、さらに120℃にて2時間反応後、冷却、洗浄、脱水、乾燥工程を経てTg=63℃、Mn=185,000、及び、Mw/Mn=17.3の樹脂結着剤(A-1)を製造した。

樹脂結着剤(A-2)の製造

ジメチルテレフタレート253g、ジメチルイソフタレート136g及びエチレングリコール186gを、攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素ガス導入管を付した反応容器に加えた。次いでこの反応容器中に窒素ガスを導入して反応容器内を不活性雰囲気を保ち、昇温し、攪拌下1.4gのトリブチルチタネートを添加した。エステル交換反応により生成するメタノールを除去しつつ反応温度を徐々に上昇せしめ、240℃に保ち、エステル交換反応を完結させた。

次いで240℃にて1時間かけて5mmHg以下まで減圧し、さらに1時間重合反応をおこないポリエステル重合体(I)を得た。

このポリエステル重合体(I)は、テレフタル酸単位65モル%とイソフタル酸単位35モル%からなる芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール100モル%からなるグリコール単位によって構成され、かつ、Mn=12,000、酸価=1mg KOH/g以下、水酸基価=9mg KOH/gの特性を有するものであった。

上記ポリエステル重合体(I)にグリセリン13

gを240℃、常圧の窒素雰囲気にて添加し、1時間反応を行いポリエステル重合体(II)を得た。このポリエステル重合体(II)は、酸価=1mg KOH/g以下、水酸基価=51mg KOH/g、 $M_n=1,000$ 、 $T_g=42^\circ\text{C}$ であった。

上記で得たポリエステル重合体(II)100gとコロネートEH(日本ポリウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネート、NCO含量21%)8gをヘンシェルミキサー(三井三池製作所社製)にて予備分散をおこなった後、同方向二軸混練押出機(池貝鉄工社製)により190℃にて、樹脂の押出機内の平均停留時間4分の条件で反応を行い、酸価=1mg KOH/g以下、水酸基価=81mg KOH/g、 $T_g=51^\circ\text{C}$ 、軟化点=130℃のトナー用ポリエステル樹脂(樹脂結着剤(A-2))を製造した。

共重合体(B-1)の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素ガス導入管を付した2L反応容器にメタノール15g、メチルエチルケトン335g、スチレン581g、ジエチルアミノエチルメタクリレート12g、ヒドロキシエチルメタクリレート3g、及び、アゾ

(9)

ビスジメチルバレロニトリル4gを加え、攪拌、窒素ガス導入下、70℃で6時間重合反応を行った(以下、「反応-I」と称する)。

上記反応-Iの反応物に、さらにメチルエチルケトン20g、アゾビスジメチルバレロニトリル6gを追加し、5時間重合反応を継続した(以下、「反応-II」と称する)。

またさらに、メチルスルホン酸メチルエステル7.1gを加え、70℃にて5時間攪拌下に造塩反応を行った(以下、「反応-III」と称する)。

上記の反応終了後、内容物を反応容器から取り出し、減圧下100℃に加熱して溶媒を除去乾燥後、粉砕して $M_w=13,000$ の共重合体(B-1)を製造した。

共重合体(B-2)~(B-7)の製造

下記表-1に示した処方にしたがい、上記共重合体(B-1)と同様の製造方法で各々の共重合体を製造した。

なお、共重合体(B-2)~(B-4)は本発明の範囲内にある共重合体であり、共重合体(B-5)~(B-7)は本発明の範囲を外れる組成の共重合体である。

表 1

共重合体No. 配合成分	共 重 合 体 (B)					
	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
反応-I スチレン DMMA(#1) DEMA(#2) HEMA(#3) メタノール メチルエチルケトン AVN(#4) AIBN(#5) 〔反応温度(℃)×時間〕	540 60 — 6.6 50 350 12 — 70×12	479 — 60 9.0 30 320 4 1 70×5	412 42 60 4.2 10 290 3 1 70×5	540 60 — — 50 350 12 — 70×12	540 60 — 17 50 350 12 — 70×12	412 42 60 — 10 290 3 1 70×5
反応-II メチルエチルケトン AVN(#4) AIBN(#5) 〔反応温度(℃)×時間〕	— — — —	20 5 — 70×5	20 1 2 70×5	— — — —	— — — —	20 1 2 70×5
反応-III メチルエチルケトン MSM(#6) PTS-Me(#7) 〔反応温度(℃)×時間〕	140 — 71.1 70×5	140 — 60.3 70×5	160 35.5 49.8 70×5	140 — 71.1 70×5	140 — 71.1 70×5	160 35.5 49.8 70×5
共重合体(B)の M_w	3900	9200	18300	3900	4300	17600

配合成分の補足説明

(#1)DMMA	:	ジメチルアミノエチルメタクリレート
(#2)DEMA	:	ジエチルアミノエチルメタクリレート
(#3)HEMA	:	ヒドロキシエチルメタクリレート
(#4)AVN	:	アゾビスジメチルバレロニトリル(重合開始剤)
(#5)AIBN	:	アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)
(#6)MSM	:	メチルスルホン酸メチル
(#7)PTS-Me	:	パラトルエンスルホン酸メチル

実施例-1~9、及び、比較例-1~5

トナー粒子の調製

樹脂結着剤(A)として上記で得た樹脂(A-1)、(A-2)、及び、エポキシ樹脂(シェル化学社製、エポコート1007)を、共重合体(B)として上記の共重合体(B-1)~(B-7)を、着色剤(C)として三菱カーボン#40を各々用い、下記表-2の処方に従い、ミキサーにて3分間混合後、ラボプラストミル(東洋精機社製、設定温度150℃、回転数70rpm)にて10分間熔融混練し、冷却後ジェットミルで微粉砕し、粒子径5~25μmの粒子を風力分級して無着色ないし黒色のトナー粒子を製造した。

上記で得たトナー粒子について、下記の方法で評価し、その結果を下記表-2に示した。

トナー粒子の評価方法

(1)帯電性；トナー粒子と球状酸化鉄粉を3：97の重量比で混合し、180分間摩擦帯電(20℃×65%RH)させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電量測定装置を用いて帯電量(μC/g)を測定する。

(2)帯電量残存率；上記(1)の180分間摩擦

帯電後のトナー粒子(この時の帯電量をC0とする)を、35℃×85%RHの高湿度雰囲気下に14時間もしくは48時間放置した後、上記(1)同様に帯電量を測定(14時間放置後の帯電量をC1、48時間放置後の帯電量をC2とする)し、次式によって帯電量残存率(%)を求める。

$$14\text{時間帯電量残存率}(\%) = \frac{C1}{C0} \times 100$$

$$48\text{時間帯電量残存率}(\%) = \frac{C2}{C0} \times 100$$

(3)相溶性；カーボンを配合することなく、上記樹脂結着剤(A)100部と共重合体(B)5部をミキサーにて混合、熔融混練、ジェットミル微粉砕の処方にしたがって製造した粒子をメルトインデクサーにて押出し、約5mmφの円柱状に成形し、この成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価する。

(以下余白)

表 - 2

実施例、比較例 No	ト ナ ー 組 成			評 価 結 果			
	樹脂結着剤(A) 重量部(種類)	共重合体(B) 重量部(種類)	着色剤(C) 重量部	帯電量 (μC/g)	14時間帯電量 残存率(%)	48時間帯電量 残存率(%)	相溶性(※1)
実施例-1	100(A-1)	5(B-1)	-	17.8	98.9	96.1	○
2	100(A-1)	10(B-1)	-	24.7	96.8	93.8	○
3	100(A-1)	5(B-2)	-	28.5	96.2	93.3	○
4	85(A-1)	7(B-2)	5	25.6	97.3	92.8	-
5	100(A-1)	3(B-3)	-	33.2	97.9	96.1	○
6	100(A-1)	5(B-4)	-	50.6	94.5	90.2	○
7	100(A-1)	1(B-4)	-	21.9	98.4	95.7	○
8	100(A-2)	7(B-4)	-	24.5	91.4	87.5	○~Δ
9	100(18*49)	7(B-4)	-	22.6	94.6	88.5	○~Δ
比較例-1	100(A-1)	5(B-5)	-	22.7	94.1	86.3	○
2	95(A-1)	7(B-5)	5	20.9	93.8	85.5	-
3	100(A-1)	5(B-6)	-	25.3	95.2	82.6	○
4	100(A-2)	7(B-7)	-	21.1	83.1	78.6	○~Δ
5	100(18*49)	7(B-7)	-	19.3	91.7	84.7	○~Δ

(※1)上記表中、相溶性欄の記号説明

○；透明状態で優れた相溶性を示す、○~Δ；わずかに濁りを認めるが良好な相溶性

(発明の効果)

本発明によって提供される電子写真用正帯電性トナーは、上記特定組成の共重合体(B)を構成成分としているので、帯電特性が安定しており、環境変化による帯電量の変化も小さく、優れた電子写真特性を有するものである。

また、樹脂結着剤と正電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られるので、カラートナー化した場合には鮮明な色調の着色トナーが得られる等、極めて優れた効果を有するものである。

特許出願人 藤倉化成株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)